

(51)

110

Int. Cl. 2:

H 01 M 4-42

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

4 - 1975

DT 23 45 514 A1

WEST GERMANY
GROUP 14
CLASS 36
RECORDED

(11)
(21)
(22)
(31)

Offenlegungsschrift 23 45 514

Aktenzeichen:

P 23 45 514.3-45

Anmeldetag:

8. 9.73

Offenlegungstag:

3. 4.75

(52)

Unionspriorität:

(22) (23) (31)

(54)

Bezeichnung:

Zinkelektrode für galvanische alkalische Elemente

(71)

Anmelder:

Deutsche Carbone AG, 6000 Frankfurt

(72)

Erfinder:

Henssen, H.-F., Dr., 6380 Bad Homburg

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

BEST AVAILABLE COPY

DT 23 45 514 A1

• 3.75 509 814/446

670

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GUDEL

TELEFON (0611) 281134
2870146 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

7.9.1973 Gu/gm

Firma Deutsche Carbone AG

6000 Frankfurt am Main 56
Carbonestr. 1**Zinkelektrode für galvanische alkalische Elemente**

Die Erfindung betrifft eine poröse Zinkelektrode aus Zinkkörnern mit darin festgelegtem Elektrolyten sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Um alkalische Luftsauerstoff-Elemente mit Lösungselektroden aus Zink beliebig transportabel und kippsicher zu machen, muß der Elektrolyt im Element festgelegt sein.

Es ist üblich, die Festlegung des alkalischen Elektrolyten in den Trockenelementen mit Hilfe von Geliermitteln vorzunehmen. Auch hat man versucht, Gemische von Zinkkörnern und alkalischem Elektrolyt mit Geliermitteln zu verfestigen und diese Massen als Lösungselektrode zu verwenden.

Weiterhin sind Mischungen aus Zinkpulver und Porenbildner oder Zink-Quecksilber-Legierungen in Pulverform zu negativen Elektroden verpreßt und dann die Porenbildner ausgewaschen oder das Quecksilber herausdestilliert worden. Aber obwohl bei diesen hochporösen Elektroden ein größeres Aufnahmevermögen für den Elektrolyten als bei den bisher verwendeten Elektroden vorliegt, wird auch hier auf die Festlegung des Elektrolyten außerhalb der Elektroden durch Geliermittel nicht verzichtet.

Die Festlegung des alkalischen Elektrolyten mit Geliermitteln ist jedoch mit Nachteilen verbunden. Es scheint bisher nicht gelungen zu sein, ein Geliermittel zu finden, welches über die gesamte Entladezeit des Elements keinen Elektrolytaustritt zeigt.

509814/0446

Die an der positiven Elektrode stattfindende Oxydation des Geliermittels verflüssigt den Elektrolytverband. Die Flüssigkeit steigt in die Ventilkonstruktionen, die somit total benetzt und arbeitsunfähig werden. Diese Luftsauerstoff-Trockenelemente neigen zu dem gefürchteten Auslaufen der Lauge während des Betriebes.

Aufgabe der Erfindung ist es, diese Nachteile zu beheben. Dies wird erreicht durch die Verwendung amalgamierter Zinkkörner als Lösungselektrode in galvanischen alkalischen Elementen, die fähig sind, eine genügende Elektrolytmenge in sich zu halten, d. h. ohne Verwendung von Gelier- oder anderen Festlegungsmitteln.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 953 305 ist ein gasdeclarisiertes Trockenelement bekannt, bei dem die Lösungselektrode aus schwammigem Zink besteht, die von der positiven Gaselektrode durch eine elektrolytabSORBIERENDE Separatorschicht getrennt ist. Die Lösungselektrode ist so gestaltet, daß sie leicht ausgewechselt werden kann. Der Elektrolyt soll die Poren oder andere Öffnungen der Separatorschicht ausfüllen; über die Aufnahme des Elektrolyten durch den Zinkschwamm ist nichts ausgesagt.

Gemäß der Erfindung besteht die negative Lösungselektrode aus amalgamierten Zinkkörnern, die im wesentlichen eine Korngröße von 50 - 400 μ und eine spezifische Oberfläche von überwiegend mehr als 100 cm^2/g haben. Dieses Zinkpulver kann z. B. durch elektrolytische Abscheidung gewonnen werden, aber auch durch andere Herstellungsarten.

Die elektrolytische Abscheidung z. B. in alkalischer Lösung bietet darüberhinaus den Vorteil, daß das stark oxydationsanfällige Elektrodenmaterial unter nahezu Luftabschluß hergestellt, gelagert und in einem der Erfindung zugrundeliegenden Verfahren in das Elementgehäuse geschlämmt werden kann. Der im Element dafür vorgesehene Elektrodenraum hat bei optimaler Ausnutzung des Zinkmaterials bei der Entladung eine Schichtdicke von unter 15 mm. Schichtdicken über 15 mm sind denkbar, in dieser Anordnung wird das Zinkmaterial jedoch nicht hinreichend gut entladen.

Auch bei mechanischem Herstellungsverfahren der Zinkkörper können diese dem Angriff der Oxydation entzogen werden, indem der Elektrolyt sofort dem Elektrodenmaterial zugegeben wird. Es ist bekannt, daß der Korrosionsschutz durch Amalgamierung bei teilweise oxydierten Zinkoberflächen nicht voll wirksam ist.

Die schwierige Aufgabe, das Zinkkörper-Elektrolytgemisch unter Wahrung des Oxydationsschutzes durch den Elektrolyten und unter Vermeidung von Abriebsschäden in den Elektrodenraum einzubringen, wird nach einem der Erfindung zugrundeliegenden Verfahren gelöst. Hauptmerkmal dieses Verfahrens ist das Einschlämmen des Elektrodenmaterials unter Zuhilfenahme eines Überschusses an Elektrolyt. Durch die Dosierung dieses Überschusses und die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit kann die Packungsdichte je nach der Gestaltung des Elektrodenraumes im fertigen Element gesteuert werden. Im Sinne der Erfindung soll diese Packungsdichte nur auf das Zink bezogen - einen Wert zwischen 0,5 und 1,5 g/cm³ besitzen.

Es sind in diesem Zusammenhang nur Zinkpulver-Elektrolytgemische bekannt, die beim Betrieb eines Luftsauerstoff-Zink-Aggregates umgepumpt werden. Hier wird der Überschuß an Elektrolyt mit zur Aufnahme und zum Abtransport der Reaktionsprodukte benötigt.

Ein Absetzen des Zinkpulvers ist in diesem Fall unter allen Umständen zu vermeiden; es fehlen daher auch Angaben über die Zinkkornbeschaffenheit und die Packungsdichte.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels - Fig. 1 - und einer Vorrichtung - Fig. 2 - zur Herstellung poröser Zink-elektroden.

In Fig. 1 ist ein galvanisches Element mit einer erfundungsgemäßen negativen Elektrode dargestellt.

In einem Gefäß 12 von bevorzugt rechteckigem oder rundem Querschnitt ist zentral eine schon mit Scheidermaterialien versehene positive Elektrode 3 eingebaut. Bei dem angegebenen Querschnitt bietet ein zentral in der Mitte liegendes Positiv den Vorteil einer guten Raumausnutzung bei größtmöglichen, sich gegenüberliegenden Oberflächen verschiedener Polarität.

Die Stromableitung ist durch den positiven 1 und den negativen 6 Ableiterdraht skizziert. Im Raum 2 sind nicht näher spezifizierte Deckel- und Ventilkonstruktionen untergebracht.

Eine Einfassung, die nicht notwendigerweise aus zwei Werkstoffen 9 und 8 besteht, bildet zusammen mit dem Positiv 3 den Elektrodenraum, der die Zinkkörner 7 aufnimmt. Der Einsatz mehrerer Werkstoffe zur Ausgestaltung der Einfassung kann von Vorteil sein, weil diese mehrere Aufgaben zu erfüllen hat: neben einer mechanisch stabilen Begrenzung muß elastische Distanzgebung zur Gehäusewandung gewährleistet sein. Diese elastischen Körper fangen die Volumenvergrößerung der negativen Elektrode während der Entladung auf und schaffen eine notwendige Anpressung der negativen Elektrode an die positive Elektrode.

509814/0446

Im Fall des Ausführungsbeispiels Fig. 1 übernimmt ein gelochtes Zinkblech 8 die mechanische Fixierung der Zinkkörner, Vlieswickel 9 füllen die Distanz zur Gehäusewandung. Vliesmaterialien verhindern im vorliegenden Beispiel auch die transportbedingte Ausrieselung der Zinkkörner durch die Bohrungen 10 im Zink. Das Zinkblech 8 kann kapazitätssteigernd wirken und zur besseren Stromableitung der Elektrode aus den Zinkkörnern beitragen. Dazu sind eine oder mehrere Lötstellen 11 zwischen negativem Ableiter 6 und Zinkblech 8 notwendig. Wenn auf das Zinkblech verzichtet wird, müssen die Vlieswickel stabiler ausgeführt und der Ableiterdraht im Zinkkörnerverband verlängert werden.

Die Wirkungsweise und der Einsatz von Reserveräumen 4 in galvanischen Elementen mit Zinkelektroden sind bekannt. Über eine oder mehrere Bohrungen 5 können Überschüsse an Elektrolyt oder an Reaktionsprodukten in diese Pufferkammer gelangen.

In Fig. 2 ist eine Vorrichtung dargestellt, anhand der das der Erfindung zugrundeliegende Verfahren zur Herstellung poröser Zinkelektroden beschrieben werden kann.

Das Positiv 3 und das gelochte Zinkblech 8 werden in z. B. gestülpter Lage in die Vorrichtung eingebracht, die Anschlüsse 1 und 6 finden in abgewinkelte Form in der Aussparung 19 Platz. Durch das Oberteil des Positivs wird diese Aussparung flüssigkeitsdicht verschlossen. Nachdem das Deckelteil 14 der Vorrichtung mit dem Kern 15 wiederum flüssigkeitsdicht auf das Unterteil 16 aufgesetzt worden ist, kann über die Öffnung 13 in Pfeilrichtung die Beschickung mit dem Elektrolyt-Zinkkörnergemisch erfolgen. Durch die Ringtrichterfunktion des Deckels wird das Gemisch über den Elektrodenraum, den Positiv 3 und Zinkblech 8 verteilt. In diesem Raum setzen sich nun je nach Dichte der Mischung und Strömungsgeschwindigkeit die Zinkkörner ab. Der Überschuss

an Lauge kann über die Bohrungen im Zink abfließen und in den Trichtern 18 gesammelt werden, um dem Füllkreislauf erneut zugeführt zu werden. Die Füllparameter müssen so abgestimmt sein, daß eine Packungsdichte der Zinkkörner zwischen 0,5 und $1,5 \text{ g/cm}^3$ erreicht wird. Die so hergestellte Packung aus Zinkkörnern mit der beschriebenen Zinkmodifikation gewährleistet nach Abtropfen des Elektrolyten und Einbau in das Zellgehäuse eine einwandfreie Entladung. Dabei werden z. B. von 7 g Zinkkörnern in der erwähnten Packungsdichte 2 ml 6n Kalilauge kapillar gebunden. Diese Elektrolytmenge reicht für eine gute Ausnutzung des Elektrodenmaterials aus. Dabei wird ein Laugeaustritt schon aus der Elektrode während der Entladung weitgehend vermieden.

Der so beschriebene Füllmechanismus gestattet eine intensive Beschichtung der mit Scheider versehenen Oberfläche der positiven Elektrode, ohne auf eventuell vorhandene Konturen dieser Oberfläche Rücksicht nehmen zu müssen. Zugaben von elastischen Füllmitteln zu den Körnern können den Kontakt zur positiven Elektrode auch während der Entladung verstärkend beeinflussen. Darüberhinaus können Füllmittel die Gleichmäßigkeit der Packung der Körner auch während Transportzeiten aufrechterhalten.

Eine weitere zweckmäßige Maßnahme besteht außerdem darin, den mechanisch stabilen Teil der Einfassung, z. B. das Zinkblech 8 in der Vorrichtung - Fig. 2 - mit den Stempeln 17 an das Positiv zu drücken und in dieser Position z. B. durch einen Rasthaken zu fixieren. Beim Herausnehmen der Elektrodenanordnung werden so die Zinkkörner festgehalten. Die Aufgabe des Festhaltens kann aber auch der elastische Füllkörper, z. B. die Vlieswickel, übernehmen.

Die Ausführung der Erfindung ist nicht auf das beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt. So kann sich je nach Querschnitt des Gehäuses und je nach den Betriebsbedingungen als einzelnes Element oder als Batterie der umgekehrte Aufbau wie in Fig. 1, d. h. mit außen liegendem Positiv empfehlen. Auch sind hinsichtlich des Verfahrens ähnliche Füllmechanismen direkt im Zellgehäuse unter Abpumpen des Elektrolytüberschusses denkbar.

Anlagen

- 1.- Po
all
obr
fet
im
spe
hat
ver
ein
- 2.- Lös
die
aus
- 3.- Lös
Zeh
hab
- 4.- Lös
das
Zwi
- 5.- Ver
1.
Ele
Menc
Ele
- 6.- Ver
zink
- 7.- Ver
Ele
Witt
Teit
- 8.- Vor
Lau
Zun
Ela
Dec
Pfe
Zink

PATENTANSPRÜCHE

- 1.- Poröse Lösungselektrode aus amalgamierten Zinkkörnern für alkalische galvanische Elemente, bei welcher der Elektrolyt ohne Verwendung von Geliermitteln mit Hilfe der Zinkkörner festgelegt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkkörner im wesentlichen eine Korngröße von 50 - 400 μ und eine spezifische Oberfläche von überwiegend mehr als 100 cm²/g haben und in einer Schicht zwischen der mit einem Scheider versehenen positiven Elektrode (3) und einer Einfassung mit einer Schichtdicke von unter 15 mm festgelegt sind. 6

- 2.- Lösungselektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einfassung aus Zinkblech (8) oder Vlieswickeln (9) oder aus Kombinationen von beiden besteht. 9

- 3.- Lösungselektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkkörner eine Packungsdichte von 0,5 - 1,5 g/cm³ haben.

- 4.- Lösungselektrode nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Zinkkörnern zur Verhinderung ihrer Sedimentation Zwischenlagen aus Vlies oder Schaumstoff eingebracht sind. 17

- 5.- Verfahren zur Herstellung der Lösungselektrode nach den Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkkörner mit einer Elektrolytmenge, die die im Fertigzustand kapillar im Zink gebundene Menge übertrifft, in den Elektrodenraum zwischen der positiven Elektrode und der Einfassung eingebracht werden. 3

- 6.- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkkörner in den Elektrodenraum eingeschlammmt werden. 6

- 7.- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolyt-Zinkkörnergemisch in den Elektrodenraum eingepumpt wird und nach der Sedimentation der Körner der nichtfestgehaltene Teil des Elektrolyten abgesaugt wird. 19

- 8.- Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren nach den Ansprüchen 5 und 6, gekennzeichnet durch ein Unterteil (16) mit Aussparung (19) zur Aufnahme der in z. B. gestülpter Lage eingesetzten positiven Elektrode (3) und des gelochten Zinkbleches (8) und durch einen Deckelteil (14) mit Kern (15) und Öffnung (13) zum Beschicken des Elektrodenraumes der Lösungselektrode mit dem Elektrolyt-Zinkkörnergemisch. -18

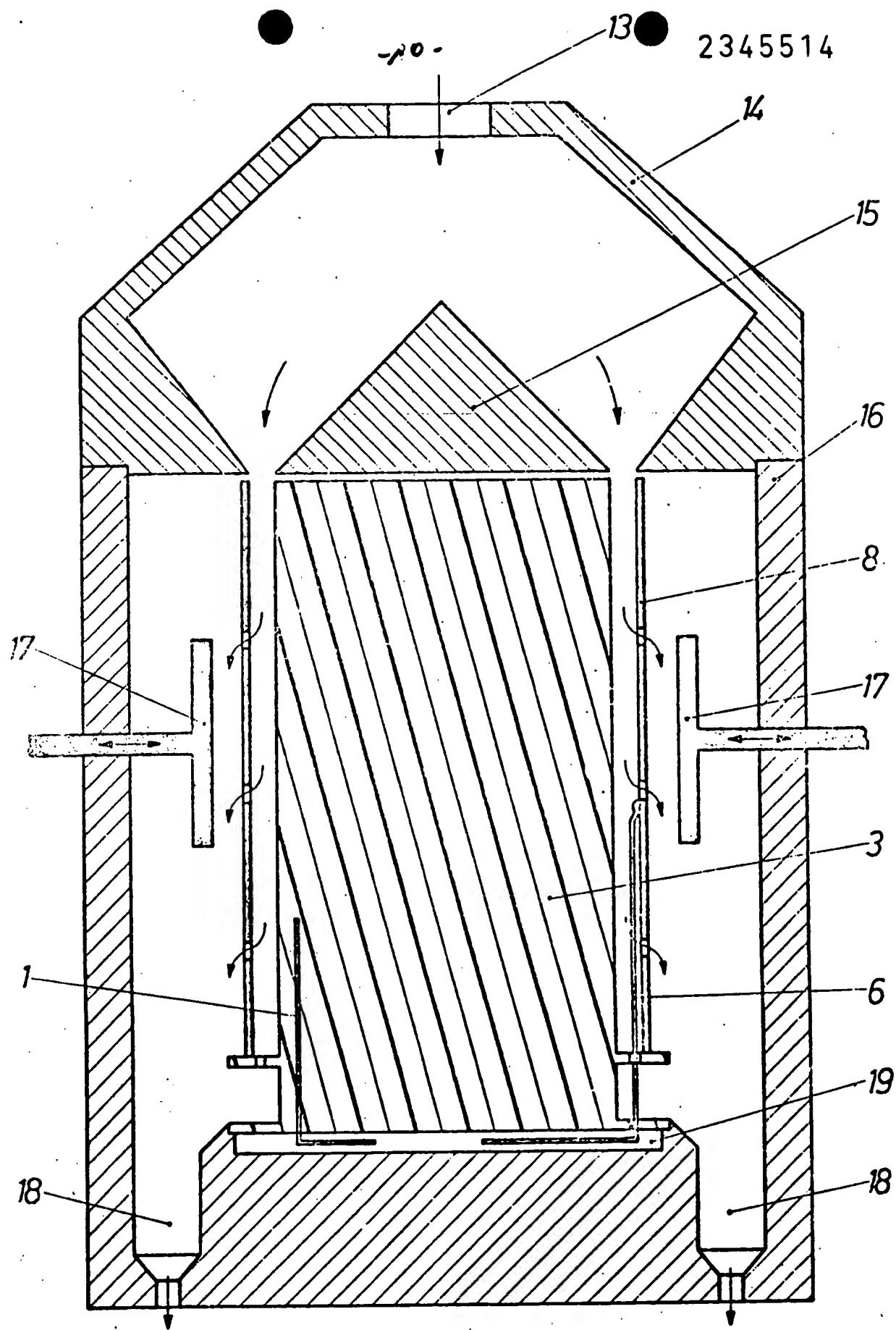
2345514

-9-
-2-

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Stempel (17) zum Arretieren und Bewegen der Einfassung (8,9) in Richtung der Oberfläche der positiven Elektrode.

fwd

509814 / 0446

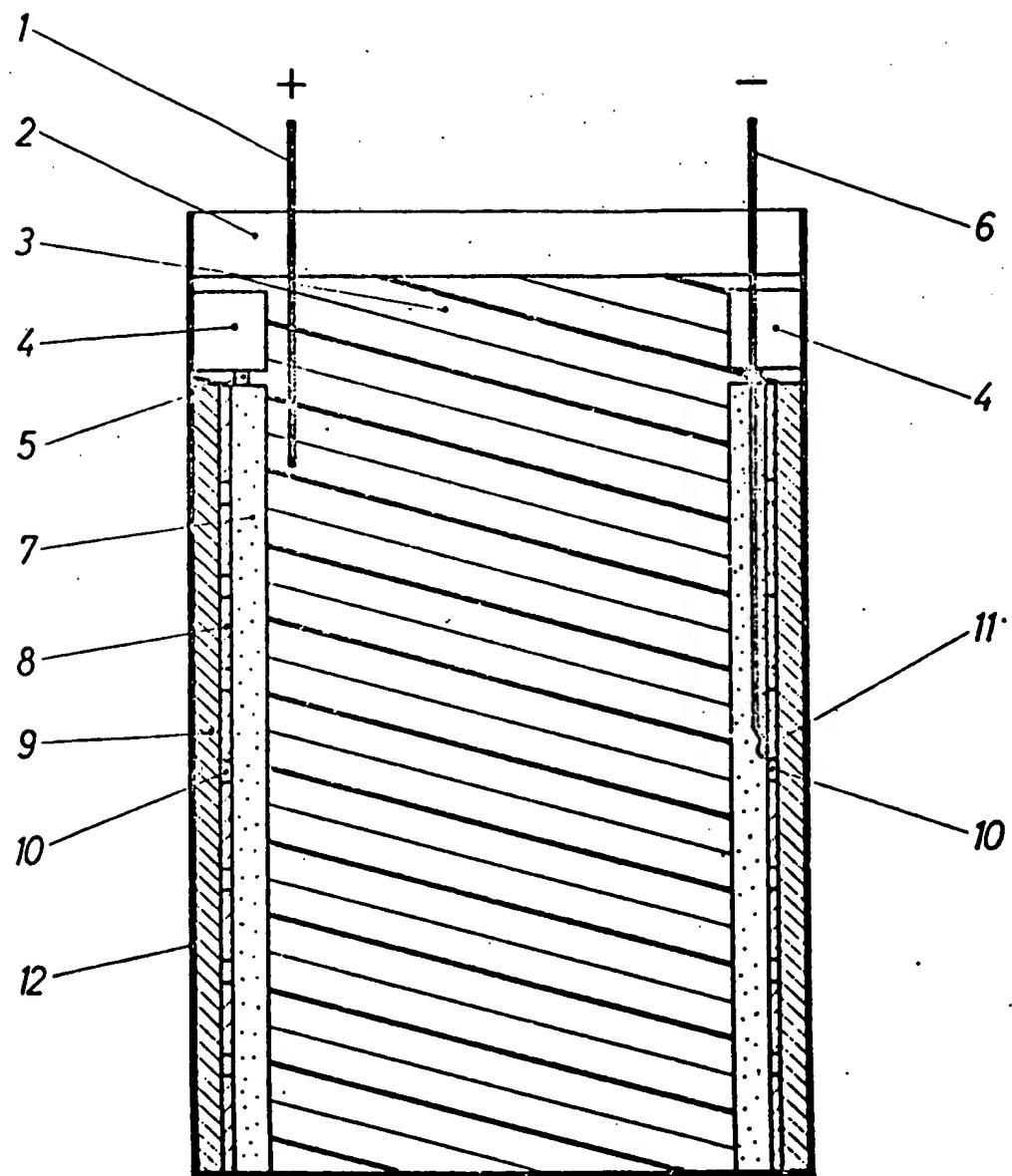


509814/0446

Fig.2

2345514

-11-



HO1M 43-02 AT: 08.09.1973 OT: 03.04.1975

Fig.1

509814/0446

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.